7770 12 MAR 1999

DOCKET NO:



## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:

Jean-Louis BRAVET, et al.

SERIAL NO .:

NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED:

HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.:

PCT/FR98/01513

INTERNATIONAL FILING DATE:

10 JULY 1998

FOR:

PLASTIC WINDOW, ESPECIALLY FOR MOTOR VEHICLES, AND

PROCESS FOR ITS MANUFACTURE

### REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY** 

APPLICATION NO.:

DAY/MONTH/YEAR

**FRANCE** 

97/08934

15 JULY 1997

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR98/01513. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

> Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

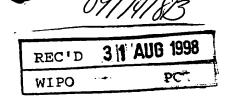
Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618 William E. Beaumont Registration No. 30,996

Crystal Square Five Fourth Floor 1755 Jefferson Davis Highway Arlington, Virginia 22202 (703) 413-3000

AS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)





PCT/FR 9 8 / 0 1 5 1 3

## BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION** 

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**COPIE OFFICIELLE** 

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 5 IIIL. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS Cédex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

SIEGE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DATE DE REMISE DES PIÈCES



#### BREVEL D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en tettres capitales

26 bis, rue de paint Pétersbourg	Confirmation d'un dépôt par télécopie
75800 Paris Cedex 08	
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30	Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en tettre

- Réservé à l'INPI -

DATE DE REMISE DES PIÈCES 15 JUL 1997  N° D'ENREG STREMENT NATIONAL 97 0893	A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  MONSIEUR JEAN-PIERRE LEBAS
DEPARTEMENT DE DÉPÔT 75  DATE DE DÉPÔT 75 - 97	SAINT-GOBAIN RECHERCHE SERVICE DES BREVETS 39, QUAI LUCIEN LEFRANC
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle	93300 AUBERVILLIERS
brevel d'invention demande divisionnaire	n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
certificat d'utilité transformation d'une demande	demande initiale 422-5/S 006 PL2 1997052 FR 01 48 39 59 53
de brevet européen  Établissement du rapport de recherche	brevet d'invention
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Titre de l'invention (200 caractères maximum)	<b>X</b>
VITRAGE ET PROC	PLASTIQUE, NOTAMMENT POUR L'AUTOMOBILE DE POUR SA FABRICATION
3 DEMANDEUR (S) at SIREN	- code ADC NAC
Nom et préroms (souligner le nom patronymique) ou dénomina	code APE-NAF Forme juridique
SAINI-GO	SAIN VIIRAGE SOCIETE ANONYME
!	·
	· 1
	·
Nationalité (s) FRANCAI S	
Adresse (s) complète (s) 18, AVEN	E D'ALSACE
92400 Cd	RBEVOIE FRANCE
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs	En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre  Oui X non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	equise pour la 1ère fois requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE	
pays d'origine numéro	date de dépôt nature de la demande
	·
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°	date n° date
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI
nom et qualité du signataire - n° d'inscription)  Juli et l'EURANTE  p Jean-Pierre LEBAS  Pouvoir 422-5/S.006	NB C



## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

#### DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97/08934

#### **DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

75800 Paris Cedex 06 Tél.: 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 PL2 1997052 FR

TITRE DE L'INVENTION:

VITRAGE PLASTIQUE, NOTAMMENT POUR L'AUTOMOBILE

ET PROCEDE POUR SA FABRICATION

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, AVENUE D'ALSACE

92400 COURBEVOIE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BRAVET JEAN-LOUIS 5, AVENUE DU MOULIN 60150 THOUROTTE

MAURER MARC 57 DREVE DE MAISON BOIS B - 4800 ENSIVAL VERVIERS BELGIQUE

NOTA: A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

LE 4 SEPTEMBRE 1997

JEAN-PIERRE LEBAS POUVOIR 422-5/S.006

#### VITRAGE PLASTIQUE, NOTAMMENT POUR L'AUTOMOBILE

#### ET PROCÉDÉ POUR SA FABRICATION

La présente invention concerne les produits au moins en partie transparents en matière plastique, notamment les produits de haute qualité optique, équivalente à celle d'un vitrage verre. Pour la constitution des vitrages, par exemple pour le bâtiment ou les véhicules de transport, on peut envisager de remplacer les feuilles de verre par des feuilles en matière plastique.

15

30

Par rapport au verre, les matières plastiques sont plus légères, ce qui constitue un avantage déterminant pour les véhicules urbains à moteur électrique, dans la mesure où une augmentation de leur autonomie est cruciale. Dans de tels véhicules, on pourrait même envisager de réaliser en matière plastique d'un seul bloc des portières entières, voire des côtés complets de la carrosserie, y compris les fenêtres, et d'en peindre éventuellement une partie inférieure. D'une manière générale, la légèreté des surfaces transparentes est intéressante relativement aux véhicules de transport modernes, dans la mesure où le progrès technique va de pair avec l'intégration au vitrage de fonctions toujours plus nombreuses (chauffage de lunette arrière, antenne radio, dégivrage du pare-brise, coloration pour empêcher le réchauffement de l'habitacle en cas de fort ensoleillement,

incorporation de composés électrochromes, affichage d'informations sur le parebrise...), et avec des surfaces vitrées sans cesse accrues. Il en résulte un alourdissement général du véhicule nuisible sur le plan de la consommation énergétique.

D'autre part, les matières plastiques sont susceptibles de procurer, par rapport au verre, des conditions de sécurité améliorées, et une protection contre le vol supérieure, du fait de leur résilience supérieure.

5

10

15

20

25

30

Un atout non moins important des matières plastiques par rapport au verre réside dans leur aptitude supérieure à être aisément transformées en formes complexes.

Enfin, l'aptitude des feuilles de matière plastique à être plus ou moins déformées de manière réversible, permet d'en envisager des modes d'installation dans les baies de carrosserie considérablement simplifiés, avec encliquetage, par l'intérieur comme par l'extérieur du véhicule.

Selon une première approche, on forme par extrusion des bandes planes de matière plastique, on découpe une pièce aux dimensions requises, on la fixe sur un dispositif de thermoformage, on procède au thermoformage par contact avec au moins une surface solide de moule et, éventuellement à l'aide d'air comprimé ou avec aspiration. Les propriétés optiques d'une feuille ainsi extrudée ne sont pas satisfaisantes.

D'autre part, la rayabilité des matières plastiques, mentionnée précédemment, est telle que, dans leurs applications optiques ou en éléments transparents, il est nécessaire de revêtir les pièces mises en forme d'un vernis dur. Cette opération s'accompagne, de manière bien connue des spécialistes, de problèmes d'écaillage du vernis, plus sensibles dans le cas des surfaces de formes complexes. De plus, il a uniquement été envisagé de former le vernis dur à température inférieure à la température de déformation ou ramollissement de la matière plastique, dont la forme est ainsi intégralement préservée pendant cette opération. De telles conditions de formation du vernis sont excessivement contraignantes et ont suscité d'importants efforts pour élaborer des vernis se

formant à des températures suffisamment basses et, parallèlement, des thermoplastiques à températures de ramollissement élevées.

Il subsistait donc le besoin d'un produit en matière plastique, transparent ou destiné à des applications optiques, dans lequel seraient évités la médiocre qualité optique inhérente à la technique de l'extrusion ainsi que le problème d'écaillage du vernis, et dans lequel de nombreux vernis pourraient être mis en oeuvre en association avec de nombreuses matières plastiques dans des conditions de compatibilité satisfaisantes.

Ce produit serait susceptible d'être obtenu par un procédé économique, fiable et simple.

10

1|5

**2**5

ВΟ.

Ces objectifs sont à présent réalisés par l'invention qui a pour objet un produit dont une partie au moins est transparente et présente une haute qualité optique. Plus particulièrement, l'invention réside dans le fait que ce produit comprend une âme en matière plastique solidaire d'une peau comprenant au moins un film en matière plastique qui supporte une couche anti-rayures.

En effet, la caractéristique selon laquelle la couche anti-rayures est supportée sur un film en matière plastique est garante de l'obtention aisée et fiable d'un produit final de haute qualité optique durable, comme cela apparaîtra dans la suite de la description. Elle permet de fabriquer un tel produit final à partir de la couche anti-rayures sur son film support dans un état physique et chimique qui ne sera que peu ou pas modifié par la suite, en les associant à l'âme notamment par injection de la matière plastique la constituant. La mise en oeuvre de certains vernis anti-rayures se formant à températures relativement élevées nécessite, éventuellement, le choix d'un matériau du film support sophistiqué mais pour une faible quantité.

Par « qualité optique élevée ou équivalente à celle d'un vitrage », au sens de l'invention, on entend « qualité optique équivalente à celle d'un vitrage verre, apte à être homologué en tant que vitrage automobile selon les différentes normes en vigueur, notamment la norme R 43 en usage en France ».

Quel que soit le matériau de l'âme, les températures d'injection ne sont pas

de nature à affecter les autres constituants du produit. Ce matériau peut être choisi parmi de nombreuses matières plastiques ; il peut s'agir d'un thermoplastique classique à température de ramollissement relativement basse, bon marché. Selon l'invention, la matière plastique de l'âme est apte à coopérer avec la peau en vue de l'obtention d'une qualité optique élevée, tout en assumant les propriétés mécaniques recherchées, en particulier de résistance à la flexion et aux impacts.

5

10

15

20

25

30

De préférence, la peau a une épaisseur au plus égale à 500  $\mu$ m, de manière particulièrement préférée comprise entre 10 et 100  $\mu$ m et comporte un ou plusieurs films plastiques thermoformables transparents, par exemple en polycarbonate (PC), polypropylène (PP), poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA), poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), polyuréthane (PU), polyvinylbutyral (PVB) ou copolymère cyclooléfinique (COC), c'est-à-dire notamment copolymère d'éthylène et de norbornène, ou copolymère d'éthylène et de cyclopentadiène. A certains de ces films plastiques thermoformables, peuvent être assignées une ou plusieurs fonctions par incorporation d'agents appropriés. Selon son épaisseur et sa nature, la peau est susceptible de contribuer plus ou moins aux propriétés mécaniques du produit.

D'autre part, une couche fonctionnelle peut être déposée sur un film plastique thermoformable de la peau, ce qui est en particulier le cas de la couche anti-rayures. Enfin, une couche fonctionnelle peut être intercalée, de manière autonome, entre deux films plastiques thermoformables.

Avantageusement, la couche anti-rayures a une épaisseur comprise entre 1 et 10 µm; elle forme généralement la surface extérieure du produit de l'invention. Elle peut être essentiellement minérale et consister notamment en polysiloxanes et/ou en dérivés de silice et/ou d'alumine, ou mixte, telle que constituée de réseaux de chaînes moléculaires minérales et organiques entremêlées et reliées les unes aux autres au moyen de liaisons silicium-carbone. Une telle couche mixte présente d'excellentes propriétés de transparence, d'adhérence et de résistance aux rayures. Il semble que le réseau minéral confère au revêtement sa durée et sa

résistance aux rayures, le réseau organique son élasticité et sa résilience. De tels vernis sont bien connus et ont été décrits dans les demandes publiées EP-A1-0 524 417 et EP-A1-0 718 348 dont l'enseignement est ici incorporé à titre de référence ; certains sont notamment désignés par la marque enregistrée « Ormocer » qui est l'abréviation de « Organically Modified Ceramic ». Il est remarquable que la température de cuisson des Ormocers soit aisément adaptable par variation des proportions relatives entre fraction polymère organique et fraction minérale. En ce qui concerne la matière plastique du film support, il peut être utile, voire nécessaire, d'adapter sa composition pour la rendre compatible avec le mode et la température de dépôt de la couche anti-rayures.

D'autres fonctionnalités peuvent être intégrées dans la peau.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche extérieure de la peau, en contact avec l'environnement, contient un agent hydrophobe/oléophobe qui confère donc cette propriété à la surface extérieure du produit. En tant qu'agent hydrophobe/oléophobe, on connaît bien les polysilanes fluorés, notamment obtenus à partir de précurseurs comportant à une extrémité une fonction hydrolysable de type alkoxy, ou halogéno servant à l'accrochage chimique au substrat et une chaîne carbonée perfluorée à l'autre extrémité, destinée à constituer la surface extérieure du produit.

L'agent hydrophobe/oléophobe est, par ordre de préférence décroissant, incorporé dans la couche anti-rayures, qui a une structure chimique proche de la sienne, ou avec laquelle il est tout au moins chimiquement compatible, ou greffé sous forme d'une couche mince d'épaisseur comprise entre 2 et 50 nm, de préférence sur la couche anti-rayures ou bien encore auto-supporté sur un film plastique, tel qu'un poly (fluorure de vinyle) (PVF) ou poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), à appliquer de manière avantageuse directement sur la couche anti-rayures.

Selon une variante, au moins une couche de décor et/ou de masquage, couvrant tout ou partie de la surface du produit, est positionnée dans la peau, de préférence directement sous le film support de la couche anti-rayures.

30

Cette couche peut, par exemple, remplacer le décor sérigraphié déposé fréquemment à la périphérie de la face intérieure de vitrages, notamment pour véhicules automobiles, dans le but de masquer, pour un observateur situé à l'extérieur du véhicule, les éléments de carrosserie formant le cadre de la baie et le cordon de colle qui est ainsi protégé de la dégradation par rayonnement ultraviolet. Elle pet comporter des éléments de décor coloré opaque ou transparent, permettant de réaliser des éléments de couleur assortis à la carrosserie ou à l'équipement intérieur, des logos, etc.

5

10

15

20

25

30

La peau peut être munie d'une couche d'adhésion, en particulier sur sa face intérieure pour assurer la fixation avec l'âme, mais aussi entre deux films ou couches de la peau. Des adhésifs courants sont le polyvinylbutyral ou le polyuréthane.

Parmi les constituants principaux de la peau figurent, en dernier lieu, les couches optiquement sélectives qui sont empilées, par exemple sous la couche de décor et/ou de masquage. Ces couches se distinguent par une transmission élevée dans le domaine visible (longueurs d'onde de 400 à 800 nm) et une absorption et/ou une réflexion élevée dans le domaine ultraviolet (< 400 nm) et infrarouge (> 800 nm). Ces couches peuvent consister en couches métalliques minces, par exemple à base d'argent, d'épaisseurs comprises entre 2 et 35 nm, séparées entre elles ainsi que des autres couches ou films adjacents par des couches diélectriques d'oxydes ou de nitrures d'indium, étain, silicium, zinc, titane, tungstène, tantale, niobium, aluminium, zirconium..., d'épaisseurs généralement comprises entre 10 et 150 nm. Ces couches peuvent comporter au moins une couche colorée dans la masse.

L'ensemble de ces couches peut être conducteur d'électricité; il peut appartenir à la famille des empilements anti-solaires, utilisés pour limiter l'apport de chaleur par rayonnement solaire dans des espaces fermés ou à celle des empilements bas-émissifs, utilisés au contraire pour limiter la déperdition de chaleur dans des espaces fermés, due principalement à une transmission de rayonnement infrarouge à travers le vitrage. De tels empilements sont décrits dans

les brevets FR 2 708 926 et EP 0 678 484.

15

25

30

l'invention est constituée d'un matériau L'âme du produit de thermoplastique tel que polycarbonate, poly (méthacrylate de méthyle), éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate d'éthylène), copolymère polyuréthane, copolymère cyclooléfinique (par exemple éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène), ou d'une résine ionomère (copolymère éthylène/acide méthacrylique ou copolymère éthylène/acide acrylique neutralisé par une ou d'un matériau thermodurcissable ou thermoréticulable polyamine...), (polyuréthane, polyester insaturé, copolymère éthylène/acétate de vinyle), ou encore d'une association de plusieurs épaisseurs d'une même ou de plusieurs de ces matières plastiques, à condition que l'âme soit compatible chimiquement avec la peau du produit selon l'invention et confère à l'ensemble les propriétés mécaniques requises.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du produit décrit précédemment.

Dans une première phase de ce procédé, on assemble les constituants de la peau sous la forme d'une nappe ou développée, éventuellement plane.

La couche anti-rayures, lorsqu'elle est en polysiloxanes, est avantageusement formée sur son film support à froid et/ou selon un dépôt assisté par plasma tel que CVD (Chemical Vapor Deposition) plasma. Dans la mesure où des polysiloxanes formés de cette manière ne sont plus réactifs, ayant déjà complètement réagi, il convient de choisir la composition de la couche anti-rayures de telle sorte qu'elle soit bombable, pour éviter des problèmes d'écaillage ultérieurs.

Quand la couche anti-rayures est constituée d'Ormocers, ceux-ci sont appliqués sur le film support à plat sous forme de précurseurs liquides, selon des techniques classiques de flow coating, trempé notamment dans un bain de faible volume dans un souci d'économie, pulvérisation de liquide ou rideau. Le précurseur est constitué par exemple de dispersions colloïdales dans des solvants de plusieurs composés hybrides, c'est-à-dire à la fois organiques et minéraux, ou

de polymères de faibles poids moléculaires fonctionnalisés par des groupements SiOR en mélange avec du tétraéthoxysilane. Le durcissement de la couche anti-rayures a alors lieu selon un procédé sol-gel, dans lequel le précurseur est d'abord séché, en passant par l'état intermédiaire d'un gel, par rayonnement ou chauffage modérés notamment, dans ce dernier cas, à moins de 50°C. Le film support est alors toujours maintenu sensiblement à plat ; le durcissement de l'Ormocer est achevé au cours de la seconde phase du procédé, décrite ci-dessous, consistant en un thermoformage de ladite peau, par rayonnement ultraviolet et/ou chauffage à des températures de 140-240°C.

5

10

15

20

25

30

Les techniques de dépôt et de formation qui viennent d'être décrites peuvent également être employées pour l'incorporation de la fonction hydrophobe/oléophobe, que l'agent correspondant soit partie intégrante de la couche anti-rayures, ou supporté sur un film plastique ; lorsqu'il est greffé en couche mince, il est également formé de préférence à partir d'un dépôt sous forme liquide par pulvérisation s'il est constitué de silanes, ou par évaporation selon des techniques telles que CVD plasma, éventuellement sous vide.

La ou les couches de décor et de masquage sont apportées sur des films supports, notamment en matière plastique, selon des techniques utilisées en impression : sérigraphie, flexographie, jet d'encre, impression laser, etc.

La couche d'adhésion est commodément apportée sous forme d'un film intègre thermoplastique.

La formation d'empilements optiquement sélectifs fait appel à des dépôts successifs par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ou similaire. A cet égard, il est à nouveau fait référence aux brevets FR 2 708 926 et EP 0 678 484.

La première phase du procédé de l'invention de formation de la peau sensiblement à plat peut être conclue par une opération visant à en rendre les constituants plus ou moins solidaires les uns des autres, notamment par calandrage à froid ou à température peu supérieure à la température ambiante.

Comme brièvement évoqué ci-dessus, la seconde phase du procédé consiste

à thermoformer la peau à une température préférée de 100-300°C, selon une forme éventuellement non développable, identique à celle du produit final.

Pour ce faire, il est avantageux, en particulier pour achever la polymérisation et/ou réticulation de la couche anti-rayures, de la laisser en contact avec l'atmosphère ambiante, c'est-à-dire sans contact avec des éléments solides ; seule l'autre face de la peau est alors en contact avec un support dont elle est destinée à prendre la forme. Des moyens auxiliaires, par exemple de soufflage ou aspiration, peuvent être mis en oeuvre pour conformer au moins une partie de la peau à ce support. Outre l'achèvement de la réticulation de certains constituants, le traitement thermique effectué dans cette seconde phase a pour effet de relaxer les contraintes dans la peau.

10

15

20

**45** 

**3**0

La troisième phase du procédé de l'invention consiste à assembler la peau à une âme en matière plastique par pressage à chaud dans une forme ou par injection thermoplastique ou injection réactive (RIM) du matériau de l'âme, la peau ayant été positionnée en fond de moule, au début de cette troisième phase, de telle sorte que sa couche anti-rayures et/ou sa couche hydrophobe/oléophobe complètement polymérisée et/ou réticulée, c'est-à-dire pratiquement plus réactive, soit en contact direct avec la paroi de moule.

Un autre objet de l'invention est l'application du produit décrit ci-dessus en tant qu'élément de carrosserie dont une partie transparente forme vitrage, notamment pour l'automobile.

L'invention est maintenant illustrée par l'exemple suivant.

#### **EXEMPLE**

Sur un film de  $80~\mu m$  d'épaisseur de polycarbonate standard préparé à partir de Bisphénol A, commercialisé par la Société BAYER AG sous la marque enregistrée « Makrolon » et dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est égale à  $145\,^{\circ}$ C, on dépose par flow coating le revêtement anti-rayures décrit dans l'exemple de la demande de brevet EP-A1-0 718 348 en un film liquide de  $20~\mu m$  d'épaisseur. Après séchage, cette épaisseur est réduite à  $5~\mu m$ .

Le film support revêtu est alors placé au fond d'un moule, la couche anti-

rayures étant positionnée au-dessus ; l'ensemble est soumis à un traitement thermique de 155°C pendant 30 min. Une peau au sens de la présente invention est alors constituée sous sa forme quasiment définitive.

Celle-ci est placée au fond d'un moule d'injection, de sorte que la couche anti-rayures soit en contact avec la paroi de moule. On procède alors, de la manière décrite ci-dessus, à l'injection thermoplastique d'une couche de 5 mm d'épaisseur, d'une part, et 10 mm d'épaisseur, d'autre part, sur deux échantillons différents, du même polycarbonate standard que celui constituant le film support de la couche anti-rayures.

5

10

15

20

25

30

Le stratifié obtenu présente une transparence, une qualité optique amplement suffisantes pour une application en tant que vitrage.

Le procédé de l'invention présente les avantages inhérents à la technique d'injection. Il est ainsi possible de conformer la pièce injectée avec un bourrelet périphérique pour en augmenter la rigidité, ou avec un relief et/ou des prolongements tels que nervures, profilés, pattes ou oreilles, et/ou de disposer au sein de la matière plastique un ou plusieurs inserts, notamment métalliques. Cette disposition est particulièrement utile pour la préhension ou la fixation du produit de l'invention, ainsi que pour le montage définitif auquel il est destiné, comme dans une baie de carrosserie de véhicule automobile. Dans ce dernier cas, la formation de profilés périphériques adaptés permet d'envisager un montage du produit par l'intérieur du véhicule, c'est-à-dire par l'habitacle. Le cordon de colle est alors disposé sous le bord de la baie de carrosserie et n'est pas exposé aux rayons solaires. La protection du cordon de colle par un vernis formé à la périphérie de la face intérieure de la feuille devient naturellement superflue.

Les appendices formés à la périphérie du produit au cours de son injection peuvent être conservés, ou sciés en totalité ou en partie selon leur usage. Un ponçage peut être prévu après un tel sciage.

Un profilé périphérique de géométrie symétrique par rapport au plan du produit peut être opportun, par exemple dans le cas de surfaces transparentes latérales de véhicules de transport, l'une ou l'autre partie du profilé pouvant être

sciée ultérieurement, selon qu'il s'agit de l'élément transparent droit ou gauche.

Par ailleurs, d'éventuels inserts peuvent être liés à l'incorporation dans le produit de fonctions particulières, telles qu'un feu stop dans une lunette arrière.

Enfin, le procédé de l'invention est économique, aisé et fiable et permet l'utilisation de nombreuses combinaisons de constituants, sans que le problème de leur compatibilité, notamment sur le plan de leurs températures de mise en oeuvre, ne se pose.

#### 12 REVENDICATIONS

- 1. Produit dont une partie au moins présente une transparence et une qualité optique équivalente à celle d'un vitrage, caractérisé en ce qu'il comprend une âme en matière plastique recouverte d'une peau comprenant au moins un film en matière plastique supportant une couche anti-rayures.
- 2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la peau est au plus égale à 500  $\mu$ m, de préférence comprise entre 10 et 100  $\mu$ m, et en ce que la peau est constituée d'un ou plusieurs films en matériau plastique thermoformable transparent, notamment en polycarbonate, polypropylène, poly (méthacrylate de méthyle), copolymère éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate d'éthylène), polyuréthane, polyvinylbutyral, copolymère cyclooléfinique entre lesquels est interposée, ou sur lesquels est déposée au moins une couche fonctionnelle, l'un au moins de ces films pouvant par ailleurs constituer lui-même une telle couche fonctionnelle.
- 3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche anti-rayures est comprise entre 1 et  $10 \mu m$ , et en ce que cette couche anti-rayures est essentiellement minérale, notamment constituée de polysiloxanes et/ou à base de silice et/ou d'alumine, ou est essentiellement constituée de réseaux de chaînes moléculaires minérales et organiques entremêlées et reliées les unes aux autres au moyen de liaisons silicium-carbone.
- 4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que la surface extérieure de la peau est hydrophobe/oléophobe et en ce que la couche extérieure constitutive de la peau contient un agent hydrophobe/oléophobe notamment du type polysilane fluoré, ladite couche extérieure consistant en ladite couche anti-rayures dans laquelle ledit agent hydrophobe/oléophobe est incorporé, ou en une couche mince, d'épaisseur comprise entre 2 et 50 nm, essentiellement constituée dudit agent hydrophobe/oléophobe, telle qu'obtenue par greffage, ou encore en une couche dudit agent hydrophobe/oléophobe supportée sur un film du type poly (fluorure de vinyle) ou poly (fluorure de vinylidène).
  - 5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite

30

25

5

10

15

20

peau comprend au moins une couche de décor et/ou de masquage couvrant tout ou partie de la surface du produit, positionnée de préférence directement sous le film supportant la couche anti-rayures.

- 6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite peau comprend au moins une couche d'adhésion constituant notamment la surface intérieure de la peau destinée à entrer directement en contact avec l'âme du produit.
- 7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite peau comprend une ou plusieurs couches optiquement sélectives, par exemple des couches métalliques minces, notamment à base d'argent, d'épaisseurs comprises entre 2 et 35 nm, séparées entre elles ainsi que des autres couches ou films adjacents par des couches diélectriques.
- 8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite âme est constituée d'un matériau thermoplastique tel que polycarbonate, poly (méthacrylate de méthyle), copolymère éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate d'éthylène), polyuréthane, copolymère cyclooléfinique ou d'une résine ionomère, ou d'un matériau thermodurcissable ou thermoréticulable du type polyuréthane, polyester insaturé, copolymère éthylène/acétate de vinyle, ou encore d'une association de plusieurs épaisseurs d'une même ou de plusieurs de ces matières plastiques, étant entendu que l'âme ainsi constituée est compatible chimiquement avec ladite peau et est susceptible de conférer à l'ensemble les propriétés mécaniques requises.
- 9. Procédé de fabrication d'un produit selon l'une des revendications 1 à 8 consistant :

25

ВΟ.

◆ dans une première partie, à assembler les éléments constitutifs d'une peau par pose sensiblement à plat, ou par apport à partir d'un organe de forme développable, notamment par sérigraphie, flexographie, impression jet d'encre, impression laser, trempé, pulvérisation, éventuellement associés à des techniques de dépôt sous vide de type pulvérisation cathodique ou évaporation, et à soumettre le cas échéant les éléments constitutifs de la peau à une opération visant à les

rendre plus ou moins solidaires les uns des autres puis,

5

- ◆ dans une seconde partie à soumettre la peau à un traitement thermique, de préférence à une température comprise entre 100 et 300°C, la peau étant supportée en totalité ou en partie par une surface de moule, un moyen auxiliaire pour conformer au moins une partie de la peau à ladite surface de moule, notamment par soufflage ou aspiration, étant éventuellement prévu, de manière à relaxer les contraintes dans la peau, et à en réticuler certains éléments constitutifs et
- dans une troisième partie à assembler la peau à une âme en matière plastique par pressage à chaud dans une forme, ou par injection thermoplastique ou injection réactive du matériau de l'âme, la peau ayant été positionnée en fond de moule, de telle sorte que sa couche anti-rayures et/ou sa couche hydrophobe/oléophobe constitutive soit en contact direct avec le moule.
- 10. Application d'un produit selon l'une des revendications 1 à 8 en tant qu'élément de carrosserie dont une partie transparente forme vitrage, notamment pour l'automobile.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)